Über die elektrochemische Reduktion von Diketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen.

Vorgelegt von

Robert Follenius

aus Darmstadt.

Giessen, Juli 1903.

Druck von J. Weinert, Giessen.

Über die elektrochemische Reduktion von Diketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen.

ACAD.
GIESSEN

Vorgelegt von

Robert Follenius

aus Darmstadt.

Giessen, Juli 1903.

Druck von J. Weinert, Giessen.

Genehmigt durch das Prüfungskollegium
10. 7. 1903.
Referent: Prof. Dr. K. Elbs.

Einleitung.

Bereits seit einer Reihe von Jahren waren im physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Giessen Untersuchungen über die Reduktion von Ketonen ausgeführt worden. Schmitz[1]) beschäftigte sich im Jahre 1896 mit der chemischen Reduktion der Ketone, während in der Arbeit von K. Brand[2]) aus dem Jahre 1901 die elektrochemische Reduktion von Ketonen behandelt wird.

Es lag nun nach Abschluss dieser Untersuchungen nahe, in dem einmal betretenen Felde weiter zu arbeiten und die Untersuchungen auf die Reduktion von Polyketonen auszudehnen.

Die vorliegende Arbeit soll sich nun mit der elektrochemischen Reduktion von Diketonen, sowie mit einer möglichen Verbesserung der praeparativen Darstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsprodukte befassen.

Bevor ich auf mein specielles Thema eingehe sei es mir gestattet, die Ergebnisse der chemischen und der elektrochemischen Reduktion einfacher Ketone hier zu behandeln.

Beim Reduzieren von Ketonen unterscheiden wir in der Hauptsache drei verschiedene Arten Reduktionsprodukte, die je nach Art des angewendeten Ketons und Reduktionsmittels teils einzeln, teils zu zweit auftreten können. Wir erhalten

1. secundäre Alkohole,
2. Pinakone,
3. Pinakoline,

Gehen wir zunächst auf die rein chemische Reduktion der Ketone ein.

Die Arbeiten von Zagumenny[3]) und von Elbs[4]) haben gezeigt, dass Zinkstaub und Kalilauge auf fette Ketone gar nicht einwirkt, aromatische Ketone dagegen durch dieses Reduktionsmittel mit guter Ausbeute in sekundäre Alkohole verwandelt werden.

Zinke und Thörner[5]) wiesen nach, dass Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure im wesentlichen zur Gewinnung

---

[1]) S. Schmitz, Inaugural-Dissert. Giessen 1896.
[2]) K. Brand, Inaugural-Dissert. Giessen 1901.
[3]) Zagumenny. Ann. Chem. 184. 74.
[4]) Elbs, J. pr. Chem. 33. 180—188.
[5]) Zinke und Thörner. Ann. Chem. 189. 110.

der Pinakone führt, während durch Zinkstaub und konzentrierte Salzsäure die β-Pinakoline entstehen. [1])

Die Reduktionswirkung von Zink und Eisessig auf Ketone wurde von Schmitz und Elbs [2]) nachgewiesen. Diese Arbeit ergab die Gesetzmässigkeit, dass hierbei Ketone, die zwei aromatische Reste an Carbonyl gebunden enthalten, leicht und schnell, Ketone mit nur einem, unmittelbar gebundenen aromatischen Rest bedeutend langsamer und schwerer, dagegen alle anderen Ketone gar nicht zu Pinakonen reduziert werden.

Eine durchgreifendere Wirkung ergaben spätere Arbeiten über elektrochemische Reduktion der Ketone.

Die hierbei ausgeübte Reduktionswirkung zeigte sich bedeutend stärker als die durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub erhaltene, denn sie beschränkte sich nicht lediglich auf aromatische Ketone, sondern es lieferten auch fette und fettaromatische Ketone in schwach alkalischer Lösung Gemische von sekundären Alkoholen und Pinakonen, während rein aromatische in vorzüglicher Ausbeute sekundäre Alkohole lieferten. Ebenfalls Gemische von sekundären Alkoholen und Pinakonen ergaben fette und fettaromatische Ketone in schwach schwefelsaurer Lösung. Rein aromatische lieferten hierbei neben wenig Alkohol gute Ausbeuten an Pinakon. Beim Arbeiten in saurer Lösung wurden solche Pinakone, die gegen Säuren leicht empfindlich waren, in β-Pinakoline umgelagert.

Es hatte sich ferner bei allen elektrochemischen Ketonreduktionen gezeigt, dass sich als Elektroden Zink, Kupfer und Platin teils weniger gut, jedenfalls aber nicht besser als Blei verwenden lassen; so wurden alle diese Reduktionen in der Weise durchgeführt, dass als Anoden einfache Bleistreifen oder Platten aus Blei, als Kathoden durchlochte Bleibleche dienten. Als Anodenflüssigkeit eignete sich Sodalösung oder eine etwa 10%ige Schwefelsäure.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer möglichst konzentrierten Lösung des Ketons in Alkohol und einem Zusatz von 2% Natriumacetat oder 1% Schwefelsäure.

Die Kathodenstromdichten betrugen 0,5—1,5 Ampère auf 1 qdcm, die Temperatur 50—90°.

---

[1]) Zinke und Thörner. Ber. 11. 68.
[2]) Schmitz und Elbs. J. pr. Chem. 51. 591,

Allgemeiner Teil.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die folgenden Körper:

1. Benzil. $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$.
2. Benzoylaceton. $CH_3 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$
3. Benzylidendesoxybenzoin. $C_6H_5 . CH{=}C . (C_6H_5) . CO . C_6H_5$

Alle Reduktionen sind sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung durchgeführt. Die Körper habe ich mir alle selbst dargestellt; die Darstellungsverfahren werden an den betreffenden Stellen beschrieben. Es sei jedoch gleich hier erwähnt, dass möglichst grosse Reinheit der Ausgangsmaterialien in allen Fällen ein Haupterfordernis für gute Ausbeuten war. Am besten und günstigsten für den Verlauf der Reduktion fand ich es, wenn das betreffende Diketon kurz vor dem Versuch frisch umkrystallisiert wurde.

Schon bei der Reduktion der einfachen Ketone hatte sich gezeigt, dass die Verwendung von Blei als Anoden- sowie Kathodenmaterial günstigen Einfluss auf die Reduktion ausübt. Es ist hierbei möglichst darauf zu achten, dass nur Blei von grosser Reinheit als Elektrodenmaterial verwendet wird.

Vor jedem Versuch muss die Kathode erst sorgfältig praepariert werden. Als Kathoden dienten grosse gelochte Bleiblechcylinder. Die Durchlochung hat den Zweck, eine Strömung in der Kathodenflüssigkeit zu gestatten. Es kamen im allgemeinen auf 3 qcm 6 Löcher.

Die Versuchsanordnung wurde in allen Fällen, in denen es nicht ausdrücklich angegeben, derart gewählt, dass die Tonzelle immer als Anodenraum diente. Um bei grosser Konzentration der Kathodenflüssigkeit immer eine möglichst grosse Kathodenoberfläche zu erhalten, wurde der Kathodenraum zwischen Tonzelle und Elektrolysiergefäss möglichst klein gewählt. Um ein Auskrystallisieren während der Elektrolyse unter dem Boden der Tonzelle zu verhindern, wurde ein ebenfalls durchlochtes Bleiblech, das den ganzen Boden des Elektrolysiergefässes bedeckte, unter die Tonzelle gebracht.

Von ganz wesentlicher Bedeutung ist die jedesmalige Praeparierung der Bleikathode vor dem Versuch. Ich richtete mich bei diesem Praeparieren nach den Angaben von Tafel. [1])

Die Kathode wird erst durch Kochen in Alkohol sorgfältig von allen etwa anhaftenden organischen Bestandteilen befreit, sodann mit Sand, oder Bimsstein und durch kräftiges Abreiben mit einer harten Bürste mit einer rauhen Oberfläche versehen. Die so zubereitete Elektrode wird zunächst in ein Bad von 25 %iger Schwefelsäure als Anode gesenkt und mit 2—3 Amp. auf 100 qcm eine halbe Stunde lang elektrolysiert. Es bildet sich in dieser Zeit auf ihr ein kompakter Ueberzug von Bleisuperoxyd. Als Kathode verwendet man einen Streifen Blei. Nach dieser Zeit wird die Anode in siedendes Wasser gebracht, bis der braune Bleisuperoxydüberzug in hellgelb bis grau übergegangen ist. Soll die so formierte Bleiplatte sofort zur Reduktion benützt werden, so senke man sie nunmehr als Kathode in verdünnte Schwefelsäure und elektrolysiere mit einem Bleiblech als Anode solange, bis die Kathode die mattsilbergraue Farbe des metallischen Bleis zeigt.

Man beachte jedoch hierbei, dass bei der zweiten Operation sowohl neue Schwefelsäure als auch ein anderes Bleiblech, als seither zur Kathode benützt war, zur Anwendung kommt. Will man die formierte Bleiplatte nicht sofort zur weiteren Reduktion benützen, so spüle man sie, nachdem sie aus dem siedenden Wasser genommen wurde, mit Alkohol gut ab und trockne sie rasch. Eine derart formierte Elektrode hebt sich in unreduziertem Zustande längere Zeit unverändert auf.

Alle meine Arbeiten habe ich mit einer Tonzelle als Diaphragma ausgeführt. Man hält am besten Tonzellen für Reduktionen in alkalischer Lösung getrennt von denen, die man für Arbeiten in saurer Lösung verwendet. Es bleibt auf diese Weise die Zelle länger gebrauchsfähig, und der Widerstand bei der Elektrolyse wird nicht zu gross.

Die erforderlichen Temperaturen und Konzentrationen sind bei den einzelnen Arbeiten angegeben.

---

[1]) Tafel. Ber. 33. 2215.

Specieller Teil.

Reduktion von Benzil in alkalischer Lösung.

Darstellung des Ausgangsmaterials: Benzil wurde durch Oxydation des Benzoins durch Salpetersäure gewonnen. Die Reaktion dürfte wohl allgemein bekannt sein, es seien daher nur die Mengenverhältnisse angegeben.

200 cbcm Benzaldehyd in 500 cbcm Alkohol wurden mit 20 gr Cyankalium in 400 cbcm Wasser auf dem Wasserbade eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Benzoin $C_6H_5 . CO . CH(OH) . C_6H_5$ ab, das mit Alkohol gewaschen und ohne vorheriges Umkrystallisieren in Portionen von je 30 gr mit 70 gr Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,3—1,35 drei Stunden lang unter Umschütteln erhitzt wird. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich Benzil als feste Masse aus. Diese wird aus Alkohol mehrfacher Umkrystallisation unterworfen. Benzil scheidet sich aus Alkohol in langen, feinen gelben, Nadeln ab. Der Smp. liegt bei 95°.

Nach einer Veröffentlichung in der Zeitschrift für Elektrochemie hatte Kauffmann [1]) Benzil in alkalischer Lösung reduziert und war dabei zum Benzoinpinakon

$$C_6H_5 . CH(OH) . C(OH) . C(OH) . CH(OH) . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5$$

[Tetraphenylerythrit] gekommen. Es sei hier kurz die von Kauffmann angewendete Versuchsanordnung angegeben: In einem Becherglas befindet sich eine Tonzelle, die als Kathodenflüssigkeit 30 cbcm Natronlauge von 10% und eine siedende Lösung von 10 gr Benzil in 150 cbcm Alkohol enthält. Als Anodenflüssigkeit dient 5%ige Natronlauge. Die Temperatur soll zwischen 70 und 80° gehalten werden. Als Stromstärke sind 2—3 Amp. angegeben. Nach sechsstündiger Elektrolyse

[1]) Kauffmann. Z. f. E. 1897/98. 462.
C. 1898. I. 1232.

wird der heisse Inhalt der Tonzelle in Wasser gegossen. Der hierbei sich bildende Niederschlag soll den Smp. 190—200° haben. Aus ihm ist durch mehrfaches Umkrystallisieren das Benzoinpinakon vom Smp. 235° zu gewinnen. Die Ausbeute soll 10% betragen. Als Anode hat Kauffmann Platinblech und als Kathode einen Bleistreifen verwendet.

Leider ist, wie aus obigen Angaben ersichtlich, die Stromdichte an der Kathode überhaupt nicht angegeben. Ich versuchte es nun zuerst mit einer Stromdichte von 9 Amp. auf 1 qdm. Alle anderen Anordnungen waren genau nach obiger Angabe.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 10 gr Benzil in 150 cbcm Alkohol. 30 cbcm Natronlauge von 10%.
Anodenflüssigkeit: Natronlauge von 5%.
Temperatur: 70°.
Kathodenstromdichte: 9 Amp. auf 1 qdm.
Erforderliche Ampèrstunden 3,85.
Eingeleitete Ampèrstunden 11,00.
Spannung 14 Volt.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
10^{00}	3			
		2,75	4,127	Starke Wasserstoffentwicklung von Beginn an.
11^{30}	2,5			
		2,25	7,597	
1^{00}	2			
		1,5.	10,507	
3^{00}	1			
		0,75	11,007	
4^{00}	0,5			

Der im Anodenraum verdunstende Alkohol wurde von Zeit zu Zeit nachgefüllt. Die Gegend um die Kathode reichert sich an Alkali an, während der Anodenraum daran immer mehr verarmt. Beim Eingiessen der Kathodenlösung in Wasser fand eine kaum nennenswerte Abscheidung statt. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein geringer Bodensatz gebildet. Er wurde abfiltriert und zeigte keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Zu einer weiteren Untersuchung war die Menge nicht ausreichend. Es ging jedoch aus der leichten Löslichkeit in Alkohol hervor, dass schwerlösliches Benzoinpinakon unmöglich dabei entstanden sein konnte.

Aus dem Filtrate fällte Salzsäure einen weissen krystallinischen Körper, der in Sodalösung gelöst und nach abermaligem Fällen durch Salzsäure bei 150° schmolz. Mit H_2SO_4 gab dieser Körper eine blutrote Färbung und erwies sich hierdurch und durch seinen Smp. als Benzilsäure. Ich erhielt bei diesem Versuche nahe an 8 gr Benzilsäure.

Es zeigte sich also, dass unter den obwaltenden Umständen fast keine Reduktion eingetreten war. Es war lediglich Benzil durch das längere Erhitzen in stark alkalischer Lösung unter Wasseraufnahme in Benzilsäure übergegangen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + H . OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C - COOH.$$

OH

Die an der Kathode entladenen Wasserstoffionen waren als freier Wasserstoff entwichen.

Da ich den ungünstigen Verlauf dieses Versuches der hohen Kathodenstromdichte zuschrieb, versuchte ich nun eine bessere Reduktionswirkung durch folgende Versuchsanordnung zu erzielen:

Ich setzte die Kathodenstromdichte auf 2 Amp. pro 1 qdm herab und leitete wegen der starken Wasserstoffentwicklung eine bedeutend grössere Strommenge ein. Um den Gang der Reduktion besser verfolgen zu können, wurde der Raum zwischen Tonzelle und Becherglas als Kathodenraum benützt. Folgende Tabelle giebt den Reduktionsverlauf an:

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
11^{30}	6			
		6	6	violette Farbe in rotbraun
12^{30}	6			
		6		
1^{30}	6		12	Farbe in gelbrot, starke
		6		
2^{30}	6		18	Wasserstoffentw.
		6		
3^{30}	6		24	„
		6		
4^{30}	6		30	Farbe hellgelb „
		6		
5^{30}	6		36	„

Nach beendeter Elektrolyse goss ich die alkoholische Lösung in Wasser und nahm den abgeschiedenen weissen Niederschlag in Aether auf. Nach dem Trocknen und teilweisen Verdunsten des Aethers scheidet sich ein weisser

kryst. Körper ab, der den Smp. 208° zeigt. Wiederholtes Umkrystallisieren bewirkt eine Erhöhung des Smp. auf 210°. Beim weiteren Verdunsten der ätherischen Lösung setzt sich eine hellgelbe schmierige Masse am Boden ab, die nicht zum Festwerden gebracht werden konnte. Beim Behandeln mit wenig Aether lässt sich noch eine Portion des bei 208° schmelzenden Körpers erhalten. Der in Alkohol, Aether und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Rest liess sich zu keiner Krystallisation bringen.

In dem bei 210° schmelzenden Körper haben wir das α-Desoxybenzoinpinakon $C_6H_5 . CH_2 . C(OH) . C_6H_5$

$C_6H_5 . CH_2 . C(OH) . C_6H_5$

vor uns. Dieser Körper, den ich bei der Reduktion in saurer Lösung in reichlicher Menge erhielt, soll dort näher beschrieben werden.

Die bei dieser Reduktion in alkalischer Lösung erhaltene Ausbeute an Pinakon war äusserst gering. Sie betrug nur 2 % des angewendeten Benzils.

In der ausgeätherten Lösung lässt sich Benzilsäure nachweisen, doch ist die Umsetzung von Benzil zu Benzilsäure bei der niedrigeren Stromstärke durchaus in den Hintergrund gedrängt.

Bei der Reduktion in stark alkalischer Lösung wird die als Diaphragma verwendete Tonzelle nicht unerheblich angegriffen. Es bildet sich durch Einwirkung des Alkalis auf die Zelle Natriumsilikat.

Ich glaubte daher von einer weiteren Verwendung natronlaugehaltigen Alkohols absehen zu müssen und habe bei weiteren Untersuchungen versucht, günstigere Resultate durch Anwendung von Natriumacetat als Leitsalz zu erzielen.

Als Elektroden dienten bei diesem Versuche ein gelochter Bleiblechcylinder als Kathode, als Anode ein Streifen Blei. Die Stromdichte an der Kathode setzte ich immer mehr herab.

Anodenflüssigkeit: Sodalösung.

Kathodenfl.: 10 gr Benzil in 150 cbcm Alkohol . 20 cbcm 10 %iger Natriumacetatlösung.

Kathodenstromdichte: 0,65 Amp. auf 1 qdm.

Die eingeleiteten Amp.-Stunden wurden auf Desoxybenzoinpinakon berechnet.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
9^{05}	2			Farbe von gelb in dunkel-
11^{05}	2	2	3	braun
1^{05}	2	2	7	„ hellrotbraun
3^{05}	2	2	11	Entwicklung v. H.
5^{50}	2	2	16	Farbe hellgelb, weisse Ab-
				scheidung.

Es hatte sich während der Elektrolyse eine geringe Abscheidung von Smp. 157—160° [Schmelzpunkt des Gemisches aus α- und β-Desoxybenzoinpinakon 157—160°] gebildet. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert noch eine weitere Menge Pinakongemisch. Beim weiteren Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich braunes Harz aus. Dieses löst sich leicht in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, es ist jedoch aus keinem eine krystallinische Abscheidung zu erzielen, sondern man erhält das Harz immer wieder in derselben Form. Es gelang mir jedoch die harzige Masse zum kleinen Teil in eine Form zu bringen, die das Nehmen eines Schmelzpunktes gestattet.

Man löse das Harz in wenig Eisessig und lasse diese Lösung tropfenweise aus einem Tropftrichter unter stetem Umrühren in ein hohes Becherglas voll kalten Wassers tropfen. Es bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, der schnell abgesaugt und auf Ton abgepresst wird. Beim Zerreiben erhält man ein Krystallpulver. Der Smp. dieses Pulvers liegt zwischen 50 und 60°. Durch Kochen einer kleinen Menge mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Natriumbicarbonat erhält man das Oxim des Desoxybenzoins vom Smp. 98°.

Die Ausbeute an Pinakongemisch betrug 10%. Die Ausbeute an Desoxybenzoin lässt sich nicht bestimmen, da der so erhaltene Körper selbst in geschlossenem Gefäss nach ganz kurzer Zeit vollkommen verharzt war, und es mir trotz vielfacher Versuche niemals gelungen ist, die ganze harzige Masse in feste Form zu bringen.

Ergebnisse der Reduktion von Benzil in alkalischer Lösung.

Ich habe die hier angegebenen Versuche alle mehrfach wiederholt, es gelang mir jedoch in keinem Fall das von Kauffmann gefundene Benzoinpinakon zu bekommen, sondern es zeigte sich, dass bei starker Konzentration von Alkali und hoher Stromdichte im Kathodenraum die Umsetzung von Benzil zu Benzilsäure fast quantitativ erfolgt, während bei niederer Stromdichte auch in alkalischer Lösung eine Ausbeute bis zu 10% Pinakon möglich ist.

Die fast quantitative Umsetzung von Benzil zu Benzilsäure bei der angegebenen hohen Stromdichte ist lediglich die Folge der hierdurch bedingten hohen Konzentration des Alkalis an der Kathode. Die Vereinigung zweier entladenen Jonen Wasserstoff zu einem Molekül H_2 erfolgt so leicht, dass eine Reduktionswirkung überhaupt nicht ausgeübt wird.

Benzilreduktion in saurer Lösung.

Da es mir somit in keinem Falle gelungen war, das von Kauffmann erhaltene Benzoinpinakon in alkalischer Lösung zu erhalten, so versuchte ich nunmehr die Reduktion in saurer Lösung, zumal ja schon durch die Arbeit von Brand festgestellt war, dass Ketone beim Reduzieren in schwefelsaurer Lösung gute Ausbeuten an Pinakon gaben.

Es seien hier eine Reihe Elektrolysen zu den verschiedensten Versuchsbedingungen angegeben.

Anodenfl: 20%ige Schwefelsäure.
Kathodenfl.: 15 gr Benzil in 345 cbcm Alkohol unter Zusatz von 20 cbcm 30%iger H_2SO_4.
Erforderliche Strommenge: 17,3 Amp. Std.
Eingeleitete Strommenge: 17,6 Amp. Std.
Kathodenstromdichte: 2 Amp. auf 1 qdm.
Temperatur: 60—70°.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
11^{00}	3,5			
12^{30}	3,5	3,5	5,3	Es entweicht kein Wasserstoff.
1^{30}	3,5	3,5	8,8	
2^{30}	2,5	3	11,8	
3^{10}	2,5	2,5		
8^{40}	3		13,1	
10^{10}	3	3	17,6	

Nach Beendigung der Elektrolyse hatte sich eine geringe weisse krystallinische Abscheidung im Kathodenraum gebildet. Sie erwies sich in Alkohol schwer löslich und zeigte den Smp. 207—210 °. Zur weiteren Verarbeitung war die Menge zu gering.

Beim Stehen krystallisiert aus der Kathodenflüssigkeit ein Körper von Smp. 130—135 °. Er löst sich in Alkohol ziemlich leicht und kommt durch mehrfaches Umkrystallisieren zum Smp. 137—138 °. Weitere ausfallende Krystalle zeigen roh den Smp. 126—127 ° und können ebenfalls auf 137—138 ° gebracht werden.

Bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels fällt gelbes Harz aus, das nicht in eine Form zu bringen war, die eine Untersuchung gestattete.

Um einen Beweis zu erhalten, ob Benzoin (Smp. 134 °) oder Hydrobenzoin (Smp. 137 °) entstanden war, acetylierte ich einen Teil des bei 137—138 ° schmelzenden Reduktionsproduktes mit Eisessig.

Benzoin giebt ein Monoacetat vom Smp. 86 °.

Hydrobenzoin giebt ein Diacetat vom Smp. 142 °.

Der beim Acetylieren erhaltene Körper schmolz bei 134 °, und somit war der Beweis erbracht, dass Hydrobenzoin entstanden war.

Die Gesamtmenge des gefundenen Hydrobenzoins betrug 7,5 gr, also 49 % der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Konzentration der Schwefelsäure an der Kathode ausübt, wurde nunmehr versuchsweise in 5%iger schwefelsaurer Lösung gearbeitet

Kathodenfl.: 30 gr Benzil in 300 cbcm Alkohol unter Zusatz von 15 cbcm conc. H_2SO_4.
Anodenfl.: 20 %ige H_2SO_4.
Erforderliche Amp.-Stunden: 11,6.
Eingeleitete Amp.-Stunden: 24.
Anodenstromdichte: 2 Amp. pro qdm.
Temperatur: 70 °.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
8^{10}	6			
9^{10}	6	6	6	
10^{10}	6	6	12	
11^{10}	6	6	18	Starke H Entwicklung.
12^{10}	6		24	

Um genügend reduzierende Wirkung zu erhalten, zumal sich im Verlauf der Elektrolyse starke Wasserstoffentwicklung zeigt, wurde die doppelte berechnete Strommenge eingeleitet. Die Berechnung bezog sich auf Benzoinpinakon.

Aus dem Filtrat fällt eine geringe Menge eines weissen, kryst. Körpers aus; der Smp. liegt bei 205—210 °. Dieser Körper löst sich nur in sehr viel heissem Alkohol und krystallisiert hieraus mit dem Smp. 213 °.

Bei weiterem Stehen ist eine Abscheidung vom Smp. 157—160 ° zu erhalten; sie ist ebenfalls nur in viel heissem Alkohol löslich. Bei weiterer fraktionierter Krystallisation fand sich ein Körper vom Smp. 115—124, der sich durch mehrfaches Umkrystallisieren auf 137—138 ° bringen liess. Auch der Smp. 134 ° wurde beobachtet.

Bei weiterem Eindampfen der Kathodenflüssigkeit erhält man ein dunkelbraunes Oel, das sich am Boden des Glases absetzt, es ist mir nicht gelungen, dieses Oel trotz starker Abkühlung völlig zum Erstarren zu bringen. Streicht man diese so erhaltene Masse auf Tonteller und lässt sie einige Tage im Exicator stehen, so nimmt sie eine hellere Farbe an. Durch Auswaschen mit viel Alkohol auf Ton verschwindet allmälich alle Farbe und man erhält ein feines, weisses krystallinisches Produkt vom Smp. 54—60 °. Durch Hydroxylamin ist hieraus das Oxim des Desoxybenzoins vom Smp. 98 ° erhältlich.

Der folgende Versuch wurde zu denselben Bedingungen wie der eben erwähnte gemacht, nur betrug der Gesamtgehalt an Schwefelsäure 1 %.

Kathodenfl.: 30 gr Benzil in 300 cbcm Alkohol. 10 gr H_2SO_4 von 30 %.
Anodenfl.: 20 %ige H_2SO_4.
Stromdichte an der Kathode: 2 Amp. pro qdm.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
8^{30}	4			
10^{30}	4	4	8	
12^{30}	4	4	16	weisse, kryst. Abscheid.
2^{30}	4	4	24	Lebhafte H Entwicklung

Nach beendeter Elektrolyse wurde vom Niederschlag abfiltriert. Er hat den Smp. 213 °. Nach kurzem Stehen fallen Krystalle aus dem Filtrat, die roh den Smp. 195—200 °, umkrystallisiert aus viel heissem Alkohol den Smp. 213 ° zeigen.

Eine dritte Krystallisation schmilzt bei 157—160 °. Beim weiteren Eindampfen trat wieder die Abscheidung eines braunen Oels zu Tage. Aus ihm lässt sich nach der vorher beschriebenen Methode Desoxybenzoin vom Smp. 54—60 ° erhalten.

Die Bildung von Hydrobenzoin wurde hierbei nicht beobachtet.

Trotzdem keine Ausbeutebestimmung von dem bei 213 ° schmelzenden α-Desoxybenzoinpinakon und dem Pinakongemisch von 157—160 ° gemacht wurde, liess sich doch im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch deutlich bemerken, dass sich ganz erheblich mehr Pinakon in 1 % saurer Lösung gebildet hatte, als bei der Reduktion in Lösung mit 5% Säure.

Da bei allen bisherigen Versuchen das von Kauffmann gefundene Benzoinpinakon nicht entstanden war, sondern immer nur α-Desoxybenzoinpinakon vom Smp. 213 °, daneben eine Menge gut krystallisierenden Produktes vom Smp. 157—160 °, dessen Natur noch nicht näher erklärt war, so versuchte ich Bedingungen zu finden, die eine Bildung von möglichst viel Pinakon gestatteten.

Schon frühere chemische Reduktionen zu Pinakonen, ausgeführt von Limpricht und Schwanert[1]) hatten gezeigt, dass die Pinakonbildung ganz wesentlich begünstigt wird bei einer nur geringen Wasserstoffentwicklung. Weiterhin hatten die von mir ausgeführten Untersuchungen gezeigt, dass Arbeiten in 1 % schwefelsaurer Lösung gute Pinakonausbeuten liefert.

Diese Erfahrungen fanden beim folgenden Versuch Anwendung. Um nur schwache Wasserstoffentwicklung zu erhalten, wurde die Kathodenstromdichte auf 0,5 Amp. pro qdcm herabgesetzt. Da jedoch trotzdem im Laufe des Versuches Wasserstoff entwich, wurde die doppelte. berechnete Strommenge eingeleitet. Die Berechnung erfolgte diesmal auf Desoxybenzoinpinakon.

Kathodenfl.: 20 gr Benzil in 200 cbcm Alkohol. 6 gr H_2SO_4 von 30 %.
Anodenfl.: 20 %ige H_2SO_4.
Berechnete Strommenge: 14 Amp. Std.
Eingeleitete Strommenge: 28 Amp. Std.
Kathodenstromdichte: 0,5 Amp. auf 1 qdcm.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
10^{30}	2			
12^{30}	2	2	4	
2^{30}	2	2	8	
4^{30}	2	2	12	Farbe von gelb in hell-
6^{45}	2	2	16,25	rotbraun.
7^{15}	1			
10^{15}	1	1	19,25	
1^{15}	1	1	22,25	Beginn einer weissen Krys-
4^{15}	1	1	25,25	tallisation.
7^{00}	1	1	28	

Da gegen Ende der Elektrolyse ein Auskrystallisieren des Pinakons zu erwarten war, so wurden am ersten Tage

[1]) Limpricht und Schwanert. Ann. 153. 59.

nur 16,25 Amp. Std. eingeleitet. Es ist beim Zusammenstellen der Elektrolyse am zweiten Tage erforderlich, eine etwa stattgefundene Krystallisation in der Kathodenflüssigkeit durch Kochen erst völlig wieder in Lösung zu bringen, ebenso wendet man bei der Fortsetzung des Versuches eine neue frisch praeparierte Bleielektrode an.

Schon während der Elektrolyse krystallisiert reines α-Desoxybenzoinpinakon aus. Bei kurzem Stehen des Filtrates erhielt ich die zweite Portion Pinakon vom gleichen Smp. Bei weiterem Stehen erhält man wieder eine reichliche krystallinische Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren den Smp. 157—160° zeigt.

Zur weiteren Verarbeitung fand ich es zweckmässig, das gesammte Filtrat in viel Wasser zu giessen. Da alle bisher erhaltenen Reduktionsprodukte wie Pinakon, Hydrobenzoin und Desoxybenzoin in Wasser ganz oder fast unlöslich sind, so schieden sie sich hierbei ab. Ein beträchtlicher Teil bleibt an der Bleikathode haften, er muss mit Alkohol durch längeres Kochen abgelöst und durch Wasser zur Abscheidung gebracht werden. Die durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Abscheidung kann bei sehr sorgfältigem Arbeiten vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Man erhält so neben wenig Produkt vom Smp. 157—160° Hydrobenzoin, das bei 137° schmilzt. Bei weiterem Eindampfen der alkoholischen Lösung erhält man eine gelbe, harzige Masse, aus der sich durch die vorher beschriebene Behandlung auf Ton Desoxybenzoin gewinnen lässt. Eine auch nur annähernd quantitative Bestimmung ist unmöglich, da beim Abpressen die Hauptmasse in den Ton geht, aus dem sie beim Extrahieren nur wieder in Schmierenform zu erhalten ist.

Das neben dem α-Pinakon vom Smp. 213° zu erwartende β-Pinakon war nicht gefunden worden. es lag daher die Vermutung nahe, in dem bei 157—160° schmelzenden Körper ein Gemisch der beiden Modifikationen zu haben.

Trennung von α- und β-Pinakon.

Es gelang mir eine annähernd befriedigende Trennung der beiden Pinakone, die in Aether und Alkohol gleich schwer löslich sind, auf folgende Weise zu erhalten:

Man löse das Gemisch beider in nicht zu wenig Aceton und lässt die klare Lösung in einer offenen Krystallisierschale an der Luft langsam verdunsten. Ist alles Aceton verdunstet, so hat man ein Gemisch von verschiedenen Krystallformen. Längliche Prismen bildet das α-Produkt, während β-Pinakon in Warzen oder kleinen, strahlenförmig zu Bündeln vereinigten Krystallen sich abgeschieden hat. Man kann nun mit der Pincette das β-Produkt auslesen. Auf diese Weise gelang es mir, eine allerdings nur kleine Menge β-Pinakon vom Smp. 171—172° zu erhalten.

Da der durch Auslesen der beiden verschiedenen Krystall-Formen des Pinakongemisches erbrachte Beweis für das Auftreten der β-Modifikation mir nicht genügte, so versuchte ich einen weiteren Beweis durch Verbrennen zu erbringen.

Zur Kontrolle seien hier die Resultate zweier Verbrennungen angegeben. Eine frisch umkrystallisierte Menge des α-Pinakons ergab folgende Resultate:

1. angewendete Substanz: 0,1490 gr.
   gefunden: 0,4638 gr CO_2 gefunden: 0,0899 gr H_2O
   C zu 84,89 % H zu 6,7 %
   berechnet: O zu 8,4 %
2. angewendete Substanz: 0,1836 gr.
   gefunden: 0,5724 gr CO_2 gefunden: 0,1108 gr H_2O
   C zu 85,3 % H zu 6,7 %
   berechnet: O zu 8,27 %

Die Verbrennung einer Portion frisch umkryst. Pinakongemisches ergab:

1. angewendete Substanz: 0,2118 gr.
   gefunden: 0,6595 gr CO_2 gefunden: 0,1303 gr H_2O
   C zu 84,92 % H zu 6,83 %
   hieraus O berechnet zu 8,25 %
2. angewendete Substanz: 0,1971 gr.
   gefunden: 0,6218 gr CO_2 gefunden: 0,1207 gr H_2O
   C zu 84,88 % H zu 6,8 %
   hieraus O zu 8,32 %

Die Formel $C_{28}H_{26}O_2$ verlangt:
85,2 % C. 6,6 % H. 8,1 % O.

Durch die Uebereinstimmung der auf die Formel $C_{28}H_{26}O_2$ stimmenden Verbrennungen ergiebt sich, dass

wir wirklich in dem bei 157—160° schmelzenden Körper ein Gemisch beider Pinakone zu erblicken haben.

Bestimmung der Ausbeute aus dem vorhergehenden Versuch.

Aus 20 gr Benzil hatte ich also durch Reduktion in 1%ig schwefelsaurer Lösung erhalten:

an α-Desoxybenzoinpinakon vom Smp. 213°	3,2 gr
an Pinakongemisch vom Smp. 157—160°	3,9 gr
an Hydrobenzoin vom Smp. 137°	0,9 gr

Eine Ausbeute-Bestimmung an Desoxybenzoin war aus den bereits oben angeführten Gründen unmöglich.

Die Gesammtausbeute an Pinakon betrug 40%.

Die Ausbeute an Hydrobenzoin 5%.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen war die Strommenge, die eingeleitet wurde, immer auf Desoxybenzoinpinakon berechnet gewesen; es blieb daher ununtersucht, ob bei der Reduktion des Benzils zum Alkohol und Pinakon intermediär auch Benzoin entsteht. Es wurde beim folgenden Versuch die eingeleitete Strommenge zu der auf Benzoin berechneten Zeit unterbrochen.

Kathodenfl.: 20 gr Benzil, 200 ccm Alkohl, 6 gr H_2SO_4 von 30%.
Anodenfl.: 20%ige H_2SO_4.
Kathodenstromdichte: 0,5 Amp. pro qdm.

Zeit	Amp.	M. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
9^{10}	1,5			
10^{10}	1,5	1,5		
11^{10}	1,5	1,5	1,5	
12^{25}	1,5	1,5	3	
			5,2	

Nach beendeter Elektrolyse schieden sich nach etwa halbstündigem Stehen grosse, nadelförmige Krystalle ab, die abfiltriert und getrocknet den Smp. 134° ergaben. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 137°. Die Gesammtmenge der bisher abgeschiedenen Krystalle betrug 14 gr. Die abfiltrierte schwefelsaure Lösung wurde in Wasser gegossen. Nach halbtägigem Stehen hatte sich der

sofort gebildete Niederschlag gut abgesetzt, er wurde abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es gelang hierbei noch 4 gr Substanz zu erhalten. Der Smp. lag zwischen 70 und 90°. Durch vorsichtiges Umschütteln mit kaltem Alkohol erhielt ich 1,3 gr Krystalle vom Smp. über 130°, die weiter umkrystallisiert den Smp. 137° ergeben. Der in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Rest, krystallisiert aus heissem Alkohol mit dem Smp. 95° und liess sich so durch Smp., Farbe und Krystallform leicht als unverändertes Benzil erkennen.

Um einen genauen Beweis zu erbringen, dass der Körper vom Smp. 137° Hydrobenzoin und nicht Benzoin (Smp. 138°) sei, habe ich mir eine Portion Benzoin praeparativ dargestellt und beide Körper neben einander durch Kochen mit Eisessig acetyliert. Es fiel sofort schon beim Eingiessen der heissen Eisessiglösung in Wasser der Unterschied beider Substanzen ins Auge. Benzoinacetat schied sich als hellgelbes Oel, Hydrobenzoinacetat als weisser käsiger Niederschlag ab. Umkrystallisiert ergab sich für Benzoin der Smp. des Benzoinmonoacetats $C_6H_5 . CHOOC_2H_3$ mit 83°.

$C_6H_5 . CO$

Benzoinacetat krystallisiert sehr gut in Tafeln. Aus Hydrobenzoin erhielt ich Prismen vom Smp. 134°. Sie stellen das Hydrobenzoindiacetat $C_6H_5 . CHOOC_2H_3$

$C_6H_5 . CHOOC_2H_3$ dar.

Desoxybenzoin war bei der Elektrolyse nicht entstanden.

Resultat der Reduktion:

Aus 20 gr Benzil hatte ich erhalten: 15,3 gr Hydrobenzoin, 2,8 gr Benzil, mithin eine Ausbeute von 75 % an Hydrobenzoin.

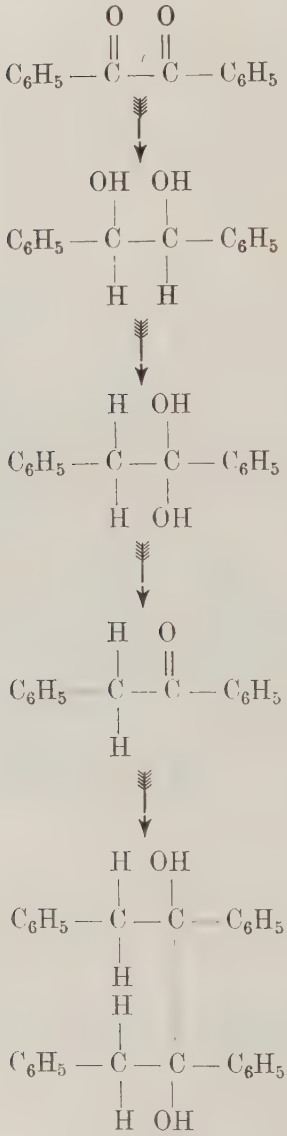
Es wird sich daher dieses Verfahren zur Darstellung von Hydrobenzoin empfehlen.

Ergebnisse der Reduktion von Benzil in saurer Lösung.

Bei höher werdender Säureconcentration und höherer Stromdichte verschlechtert sich die Ausbeute an Pinakon immer mehr. Man erhält bei einer solchen Reduktion in der Hauptsache Hydrobenzoin neben Desoxybenzoin. Bei ca. 2 % Schwefelsäure ist Hydrobenzoin die Hauptmenge, bei 5%ig saurer Lösung Desoxybenzoin haupsächlich entstanden. Die Ausbeute an Pinakon ist in beiden Fällen gleich schlecht.

Die Reduktion scheint in folgender Weise zu verlaufen: Beide Ketongruppen des Benzils werden gleichzeitig angegriffen und reduziert. Eine Bildung von Benzoin findet nicht statt, dagegen geht die Reduktion quantitativ zum sekundären Alkohol, dem Hydrobenzoin. Es muss nun im Hydrobenzoin eine Umlagerung eintreten. Die eine CH . OH Gruppe tauscht vermutlich mit der anderen H gegen Hydroxyl aus und bildet unter Austritt von 1 H_2O die Ketongruppe. Wir erhalten so ein Keton von der Formel $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5$, das Desoxybenzoin. Dieses wird nun weiter reduziert zum Pinakon, das in Folge seiner Schwerlöslichkeit ausfällt.

Das Reduktionschema wäre folgendes:



Reduktion des Benzoylacetons.

$CH_3 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$

Nach Abschluss meiner Arbeiten über das Benzil versuchte ich dieselben Untersuchungen auf ein anderes Diketon auszudehnen. Nach Behandlung eines rein aromatischen suchte ich ein aromatisch substituiertes aliphatisches Diketon zu reduzieren. Zu diesem Zweck stellte ich mir Benzoylaceton nach dem von Claissen[1]) angegebenen Verfahren her.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

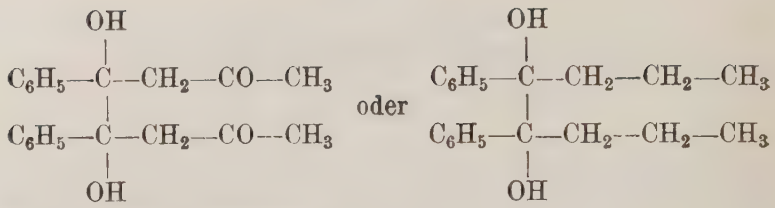
180 gr Essigaether werden mit 120 gr Acetophenon gemischt und mit 500 cbcm Benzol versetzt. Dieses Gemisch wird in Eis stark gekühlt und 23 gr Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Man lässt nun längere Zeit in der Kältemischung stehen und später bei Zimmertemperatur, darauf erhitzt man am Rückflusskühler bis alles Natrium vergangen ist. Beim Abkühlen scheidet sich Benzoylacetonnatrium ab. Dieses wird in Aether gewaschen und in Wasser gelöst. Hieraus fällt durch Eisessig Benzoylaceton vom Smp. 61°.

Die Ausbeuten schwanken ganz erheblich und sind in erster Linie von der Beschaffenheit des angewendeten Essigaethers abhängig. Schüttelt man den Essigaether vor der Anwendung mit Sodalösung und Wasser zur Entfernung der Säure und des Alkohols, lässt dann 24 Stunden über Chlorcalcium stehen und rektifiziert ihn nochmals vor dem Versuch, so lässt sich eine Ausbeute bis zu 40 % des angewendeten Acetophenons erzielen. Verwendet man dagegen den gewöhnlichen, käuflichen Essigaether ohne vorherige Reinigung, so werden die Ausbeuten bis auf 8 % herabgedrückt.

Von den etwa zu erwartenden Reduktionsprodukten des Benzoylacetons sind bisher nur das Propylphenylketon $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$ und das Benzylaceton $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ bekannt. Ein Pinakon etwa von der Form

---

[1]) Claissen. Ber. 20. 655.



ist noch nicht dargestellt.

Um Anhaltspunkte für eine elektrochemische Reduktion zu erhalten, versuchte ich erst rein chemisch durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub [1]) zu reduzieren.

Nach zweitägiger Einwirkung auf dem siedenden Wasserbade wurde das Reduktionsgemisch in Wasser gegossen und die sich bildende Abscheidung in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich eine braune harzige Masse ab, die sich mit Ausnahme von Petroläther leicht in allen üblichen Lösungsmitteln löst. Nachdem diese Lösungen über zwei Monate gestanden hatten, war keine Krystallisation zu erhalten. In Petroläther war nur eine unvollständige Lösung zu erzielen, aus ihr fiel nach einigen Tagen dasselbe braune Harz wieder aus.

Durch Einleiten von Wasserdampf in die alkoholische Lösung des Harzes überzeugte ich mich, dass kein unverändertes Benzoylaceton mehr vorhanden war. (Benzoylaceton geht mit Wasserdampf über.) Es setzt sich nach längerem Einleiten von Wasserdampf das in Lösung befindliche Harz in fester Form am Boden ab.

Ein Versuch, durch Eisessig und Essigsäureanhydrit zu krystallisierten Acetylprodukten zu kommen, blieb erfolglos. Beim Eingiessen der 8 Stunden gekochten Lösung in Wasser scheidet sich dasselbe Harz ab.

Ich habe trotz der ungünstigen Resultate der chemischen Reduktion versucht, durch elektrochemische Reduktion zum gewünschten Ziele zu kommen.

Ein derartiger Versuch sei hier beschrieben.

Ich versuchte eine Reduktion unter solchen Bedingungen zu erzielen, die beim Benzil die besten Ausbeuten an Pinakon ergeben hatten.

[1]) S. Schmitz. Inaugural-Dissert. Giessen 1896.

Kathodenfl.: 10 gr Benzoylaceton . 70 cbcm Alkohol . 3 gr H_2SO_4 von 30 %.
Anodenfl.: 20 %ige H_2SO_4.
Kathodenstromdichte: 0,65 Amp. auf 1 qdm.
Erforderliche Amp. Std. 6,6.
Eingeleitet: 14.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
10^{00}	2			
11^{00}	2	2	2	rote Lösung hellbraun.
1^{00}	2	2	6	zunehmende H-Entwicklung.
4^{00}	2	2	12	starke Wasserstoffentwickl.
5^{00}	2		14	

Die eingeleitete Strommenge war auf den secundären Alkohol berechnet. Um eine weitgehende Reduktion zu erhalten, zumal auch während der Elektrolyse starke Wasserstoffentwicklung auftrat, wurde eine bedeutend grössere Strommenge als erforderlich zugeführt. Die Temperatur war verschieden während des Versuchs. Um ein Auskrystallisieren der konzentrierten Lösung an der Kathode zu vermeiden, wurde das Elektrolysiergefäss ab und zu in warmes Wasser gestellt, jedoch war zumeist Zimmertemperatur genügend.

Nach beendetem Versuch ist der Boden des Elektrolysiergefässes, sowie Tonzelle und Kathode mit einer braunen harzigen Masse bedeckt. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich noch eine Menge desselben Harzes ab. Die an Tonzelle und Kathode haftende Substanz wurde in Alkohol aufgenommen und mit der Kathodenflüssigkeit vereinigt. Durch Einleiten von Wasserdampf geht das gelöste Harz in feste Form über. Es wurde hierbei gleichzeitig der Beweis erbracht, dass keine Spur von Benzoylaceton mehr in der Kathodenflüssigkeit vorhanden war, sie hätte sonst mit Wasserdampf übergehen müssen und wäre im Destillat auf Grund der Farbenreaktion mit Schwefelsäure [selbst Spuren von Benzoylaceton geben mit Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung] leicht nachzuweisen gewesen.

In der Kälte lässt sich das Harz zu einem braunen Pulver zerreiben, das bei etwa 15° schmilzt und nach kurzer Zeit wieder vollkommen verharzt.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie zuvor beschrieben. Ich habe auch hier vergeblich versucht, durch 6 stündiges Kochen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrit zu einem Acetylprodukt zu kommen. Schon beim Eingiessen der essigsauren Lösung in Wasser scheidet sich das oben erwähnte Harz ohne jede Trübung des Wassers ab.

Löst man dieses dunkelbraune Harz in Alkohol oder Aether und kocht diese Lösungen längere Zeit mit Tierkohle, so gelingt es, die Farbe fast gänzlich zu entfernen, doch war auch hier nach monatelangem Stehen keine Krystallisation zu erhalten. Ich habe des weiteren noch Versuche gemacht, sowohl mit niederen Stromdichten wie auch mit solchen bis zu 2 Amp. pro 1 qdm zu arbeiten; alle hatten denselben negativen Erfolg. Ich erhielt jedesmal das oben beschriebene Harz und allemal war Benzoylaceton völlig aus der Kathodenflüssigkeit verschwunden.

Reduktion von Benzylidendesoxybenzoin.

Die mit Benzoylaceton angestellten Versuche hatten ergeben, dass eine leichte und glatte Darstellung von Reduktionsprodukten auf dem eingeschlagenen Wege nicht zu erzielen war; ich nahm daher von weiteren Arbeiten über dieses Diketon Abstand und wendete mich in der folgenden Zeit dem Benzylidendesoxybenzoin zu.

Benzylidendesoxybenzoin [Benzaldesoxybenzoin]

$$C_6H_5 - CH = \overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}} - CO - C_6H_5$$

wurde zuerst von Stobbe und Niedenzu[1]) gelegentlich einer Untersuchung über die Anlagerung von Desoxybenzoin an Aldehyde und Ketone in grösserer Menge dargestellt.

Um Benzylidendesoxybenzoin in grösseren Mengen zu erhalten, war vor allem eine gute Darstellungsweise für Desoxybenzoin $C_6H_5 - CH_2 - CO - C_6H_5$ erforderlich. Dieser

[1]) Stobbe und Niedenzu. B. B. 34. 3898.

Körper wurde seither bei der Reduktion des Benzoins durch Zink und Eisessig neben Hydrobenzoin und Pinakonen erhalten. Es sei mir hier gestattet, die seither üblichen Verfahren zur Darstellung des Desoxybenzoins kurz anzugeben.[1])

20 gr Benzoin wurden mit 60 gr Alkohol von 75% und 10 gr granuliertem Zink mit 20 gr salzsäurehaltigem 80% Alkohols auf dem Wasserbade solange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit auf Wasserzusatz ein Oel abschied. Dann wurde das gebildete Desoxybenzoin durch Wasserzusatz ausgefällt, gereinigt und umkrystallisiert. Die angegebenen Ausbeuten betragen ca. 60%.

Es hatte jedoch diese von mir mehrfach angewandte Methode zwei Hauptfehler:

1. Um die Ausbeuten nicht ganz wesentlich zu verschlechtern, konnten immer höchstens 20 gr Benzoin auf einmal reduciert werden,
2. vergingen bis zur Beendigung der Reduktion immer mindestens zwei Tage, sodass auf diese Weise die Darstellung grösserer Mengen des Ketons äusserst langwierig war.

Diese Nachteile veranlassten auch bei späteren Arbeiten über den erwähnten Körper von dieser Darstellungsweise abzuweichen. So haben Stobbe und Niedenzu[2]) bei ihren Arbeiten über Desoxybenzoin das Ausgangsmaterial in grösseren Mengen folgendermassen erhalten:

In eine siedende Lösung von 100 gr Benzoin in 250 gr Alkohol von 90%, in der sich 100 gr Zink[3]) befinden, leitet man solange trockenes Salzsäuregas bis alles Zink verschwunden ist. Durch Eingiessen dieser Lösung in 2—3 Liter heisses Wasser und mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade sammelt sich das rohe Desoxybenzoin auf dem Boden des Gefässes an. Das Rohprodukt wird nach dem Erstarren in Scheiben geschnitten und mehrere Tage im Exicator über Schwefelsäure getrocknet, dann in Portionen von je 50 gr destilliert und aus Petrolaether umkrystallisiert. Die Ausbeute soll 60—65% des angewandten Benzoins betragen.

Ich hatte mehrfach versucht, nach dieser Vorschrift mir Ausgangsmaterial zu verschaffen, doch fand ich selbst bei

---

[1]) Viktor Meyer und L. Oelkers. Ber. 21. 1296.
[2]) Stobbe und Niedenzu. Ber. 35. 912.
[3]) Zink, Marke-Kahlbaum. [Kilo M. 5,—.]

genauestem Einhalten obiger Angaben meine Erwartungen nicht bestätigt.

Die Mängel bestehen vor allem in der Langwierigkeit des Verfahrens. Bis zur völligen Lösung der 100 gr Zink vergingen stets zwei Tage, dann erstarrte das durch Wasser ausgefällte rohe Desoxybenzoin nur sehr schwer und nie vollständig; auch bei tagelangem Stehen über Schwefelsäure liessen sich die eingeschlossenen Wasserteilchen nur zum kleinsten Teil entfernen.

Ich versuchte, durch diese Missstände veranlasst, unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes bessere Erfolge zu erzielen. Es gelang mir auch eine Methode auszuarbeiten, die wohl allen gestellten Anforderungen genügen dürfte.

Bei meinen Arbeiten über Benzil hatte sich gezeigt, dass bei Reduktion in schwach schwefelsauren Lösungen die Bildung von Pinakon sehr begünstigt ist, während bei steigendem Gehalt an Schwefelsäure die Reduktion mehr zum Desoxybenzoin verläuft, doch war es mir damals nicht gelungen Desoxybenzoin völlig rein und krystallisiert zu erhalten.

Ich versuchte zuerst einmal versuchsweise Benzoin in 27 %iger saurer Lösung zu reduzieren. Die eingeleitete Strommenge war auf Desoxybenzoin berechnet. Die Stromstärke hielt ich auf 1,2 Amp. pro 1 qdm. Es zeigte sich beim Eindampfen der reduzierten Lösung eine ölige Abscheidung, die in der Hauptmenge aus Desoxybenzoin bestand. Durch Ausfällen mit Wasser, Trocknen und Destillieren gelangte ich zu einer Ausbeute von 28 % gut krystallisierten Desoxybenzoins.

Ganz bedeutend bessere Erfolge erzielte ich beim Arbeiten in 5 %iger saurer Lösung.

Kathodenfl.: 20 gr Benzoin in 300 cbcm Alkohol versetzt mit 14 gr conc. H_2SO_4.
Anodenfl.: 20 %ige H_2SO_4.
Stromdichte an der Kathode: 0,9 Amp. auf 1 qdm.
Eingeleitete Strommenge: 5 1/2 Amp. Std.
Erforderliche Strommenge: 5 Amp. Std.
Temperatur: 70—85°.

Folgende Tabelle giebt den Reduktionsverlauf an:

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
9^{05}	2			
10^{05}	2	2	2	
11^{05}	2	2	4	
11^{35}	2	2	5	
11^{50}	2		5,5	Beginn der H-Entwicklung.

Nach beendeter Reduktion wird der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und die zurückgelassene klare, siedende Kathodenflüssigkeit vorsichtig in viel kochendes Wasser gegossen. Es setzt sich sofort am Boden ein hellgelbes Oel ab, das vom Wasser getrennt bald erstarrt. Es stellt dies das rohe Desoxybenzoin dar. Ich erhielt aus 20 gr Benzoin 17 gr rohes Desoxybenzoin. Nach dem Trocknen der rohen Substanz wog sie 16 gr. Nach dem Destillieren aus einer kleinen Retorte betrug das Gewicht noch 14 gr. Aus Petrolaether krystallisieren 11 gr reines Desoxybenzoin. Ich erhielt mithin eine Ausbeute von 55 % des angewendeten Benzoins. Es sei jedoch gleich hier bemerkt, dass durch einige weiter unten angegebenen Verbesserungen der Aufarbeitung des Reduktionsproduktes noch weit höhere Ausbeuten erzielt werden.

Ich versuchte im folgenden, ob die Reduktion einer grösseren Menge Benzoins die gleich günstigen Ausbeuten lieferte. Es wurden zu diesem Zweck erst 50 gr. dann 100 gr Benzoin reduziert. Die Ausbeuten schwanken immer zwischen 60—70 % des angewandten Benzoins.

Allemal löste ich das Benzoin in der zehnfachen Menge Alkohol und reduzierte auf dem siedenden Wasserbade, um ein Auskrystallisieren des schwer löslichen Benzoins zu verhindern. Die zugeleitete Strommenge ist genügend, sobald sich eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode zeigt. Zweckmässig ist es, nur etwa die Hälfte des Alkohols abzudestillieren und die zurückbleibende Flüssigkeit in viel siedendes Wasser zu giessen. Nach einigen Minuten hat sich das Oel abgesetzt. In einem grossen Scheidetrichter gelingt die Trennung von Oel und Wasser am besten, doch ist hierbei ein ausserordentlich schnelles Arbeiten unbedingt erforderlich, da das Oel die grösste Neigung zum Erstarren zeigt. Um die mitgerissenen, immerhin ziemlich bedeutenden

Wassermengen zu entfernen, gab ich das erstarrte rohe Desoxybenzoin, nachdem es mit Filtrierpapier so gut wie möglich getrocknet war, in eine Porzellanschale und erhitzte mit freier Flamme etwa eine Stunde lang auf 140°. Es gehen bei dieser Behandlung die letzten Mengen Wasser weg und die Farbe des Ketons geht von gelb in hellrot über. Die genügend lang erhitzte Masse wird sofort in eine tubulierte Retorte gegossen und daraus destilliert. Ein bestimmter Siedepunkt ist nicht genau anzugeben. Es destilliert bei 300—320° ein farbloses Oel, das in der Vorlage fast sofort in hellgelben Krystallen erstarrt, die nach dem völligen Erkalten fein zerrieben und aus Petrolaether oder Alkohol umkrystallisiert werden. Das Destillat, das bei höherer Temperatur wie 320° übergeht, ist, obwohl es noch beträchtliche Mengen Desoxybenzoin enthält, für eine weitere Verarbeitung untauglich. Der Smp. des so erhaltenen Desoxybenzoins liegt bei 54°.

Ich habe nach diesem Verfahren viel gearbeitet, die Ausbeute betrug nie unter 60%. Es gelang sogar einmal eine solche von 78% zu erhalten.

Nachdem es mir auf diesem Wege möglich geworden war, Desoxybenzoin in grösserer Menge herzustellen, wandte ich mich zur Darstellung des Benzylidendesoxybenzoins.[1]) Stobbe und Niedenzu haben die Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzaldehyd untersucht und fanden, dass je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen drei Produkte entstehen können. Es bilden sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoin „Chlorbenzaldesoxybenzoin“ und „Isochlorbenzaldesoxybenzoin“ neben „Benzamaron“. Es hatte sich gezeigt, dass man durch Anwendung eines Ueberschusses an Benzaldehyd gute Ausbeuten an Chlorbenzaldesoxybenzoin erhält. Es wurden jeweilig 50 gr Desoxybenzoin in 55 gr frisch destilliertem Benzaldehyd durch Erwärmen gelöst. Leitet man in dieses Gemisch trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und hält die Temperatur sorgfältig auf 18—20°, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse. Durch mehrfaches Ausziehen mit kaltem 90%igem Alkohol lässt sich das Isochlorbenzaldesoxybenzoin entfernen. Es bleibt Benzamaron

[1]) Stobbe und Niedenzu. Ber. 34. 3898.

und Chlorbenzaldesoxybenzoin zurück. Stobbe und Niedenzu geben an, dass beim Lösen in der 8—10 fachen Gewichtsmenge Benzol Benzamaron ungelöst zurückbleibt, während Benzalchlordesoxybenzoin sich in verfilzten Nadeln abscheidet. Bemerkenswert ist, dass sich keine Spur von Benzamaron bildet, wenn die Temperatur nie unter 18° und nie über 20° betrug.

Ich fand diese letzte Angabe bei meinem Arbeiten nicht bestätigt und wandte daher zum Umkrystallisieren des Chlorbenzaldesoxybenzoins nur höchstens die fünffache Menge Benzol an. Das so erhaltene Chlorprodukt schmilzt bei 172°. Zur weiteren Verarbeitung wird es fein gepulvert und in eine siedende Lösung von 2 Teilen käuflichen Natrons in 1 Teil Wasser unter Rühren eingetragen.[1]) Sofort beim Eintragen verwandelt sich das weisse Pulver in gelbes Oel, das auf der koncentrierten Natronlauge schwimmt. Es wird nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen und mit Alkohol umkrystallisiert. Der Smp. des auf diese Weise erhaltenen Benzylidendesoxybenzoins liegt bei 101—102°.

Reduktion des Benzylidendesoxybenzoins in saurer Lösung.

Von eventuell möglichen Reduktionsprodukten des Benzylidendesoxybenzoins ist keines bisher bekannt. Die eingeleitete Strommenge berechnete ich auf den sekundären Alkohol: $C_6H_5 — CH_2 — CH (C_6H_5) — CH (OH) — C_6H_5$. Er würde zur Bildung aus einem Molekül Benzaldesoxybenzoin 4 Atome Wasserstoff brauchen.

Da bei den Arbeiten über Benzil in etwa 1%ig schwefelsauren Lösungen günstige Resultate erzielt waren, so habe ich auch hier zuerst einen Reduktionsversuch in 1,2%ig schwefelsaurer Lösung unternommen und aus demselben Grunde bei niederer Kathodenstromdichte gearbeitet.

Kathodenfl.: 5 gr Benzaldesoxybenzoin in 100 gr Alkohol
1 gr concentrierte H_2SO_4.
Anodenfl.: 20% H_2SO_4.
Temperatur: 80°.
Stromdichte an der Kathode: 0,7 Amp. pro qdm.
Eingeleitete Strommenge: 4,1 Amp. Std.
Berechnete Strommenge: 2,1 Amp. Std.

[1]) Klages und Knoevenagel. Ber. 26, 449.

Folgende Tabelle giebt den Reduktionsverlauf an:

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
3^{00}	1,5			
4^{00}	1,5	1,5	1,5	
5^{00}	1,5	1,5	3	
5^{30}	1,5	1,5	3,75	Farbe hellgelb.
5^{45}	1,5	1,5	4,1	Lebhafte H-Entwicklung.

Nach Beendigung der Elektrolyse hatte sich am Boden und auf der Kathode ein gelbes Oel gebildet, das erstarrte. Das erstarrte Oel wurde bei 70° durchsichtig und schmolz bei etwa 94° unter lebhafter Gasentwicklung.

Aus der alkoholischen Lösung lassen sich durch fraktionierte Krystallisation Krystalle vom Smp. 68—70° und solche, die bei 120° zu schmelzen beginnen, erhalten. Ich habe die beiden bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Substanzen unter dem Mikroskop untersucht. Während aus Chloroform und Essigester keine Krystallisation zu erhalten war, fanden sich aus Eisessig, Alkohol, Aceton, sowie einem Gemisch von Alkohol und Aceton mikroskopisch kleine Krystalle ausgeschieden, allein es zeigte sich keine einheitliche Krystallform. Somit scheint eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation ausgeschlossen. Auch in Ligroin waren die Körper löslich, doch scheiden sie sich ebenfalls hier in mikroskopisch kleinen Krystallen ab. Der Smp. war ungenau und unter dem Mikroskop war keine Spur von einheitlicher Krystallform sichtbar.

Bei einer Anzahl weiterer Elektrolysen unter denselben Versuchsbedingungen wurde die gesammte Kathodenflüssigkeit gleich nach dem Versuch im Scheidetrichter mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die durch Wasser gebildete Abscheidung löst sich völlig in Aether. Nur einmal zeigte sich eine kleine Menge schwer löslich. Sie wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet; der Smp. lag bei 230—235°. Zu weiteren Versuchen, speciell zu weiterer Umkrystallisation genügte die ausserordentlich geringe Menge nicht. Aus den in Aether leicht löslichen Reduktionsprodukten war — wie oben bereits erwähnt — eine einheitliche Krystallisation sowie eine Trennung nicht zu erhalten. Ich versuchte zum

Schlusse bessere Erfolge durch eine Vakuumdestillation zu erzielen. Zu diesem Zweck wurden die alkoholischen oder aetherischen Lösungen auf dem Wasserbade eingedampft. Es scheiden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels die gelösten Substanzen als gelbe Schmiere aus. Um Verluste zu vermeiden wurde diese in Chloroform — worin sie äusserst leicht löslich ist — gelöst und in den Destillierkolben gebracht. Das Chloroform wird auf dem Wasserbade verjagt. Bei der Destillation unter 14 mm Druck gelang es mir, von einer geringen Menge, die als gelbes Oel in die Vorlage ging und da erstarrte, einen Smp. zu nehmen. Diese Substanz schmilzt bei 118°. Dieser Körper dürfte somit identisch sein mit dem von Klingemann[1]) bei der Reduktion von Benzaldesoxybenzoin erhaltenen Körper vom gleichen Smp. Er stellt das Anlagerungsprodukt von zwei Atomen H an Benzylidendesoxybenzoin dar. Die Reaktion verläuft wohl nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : C(C_6H_5) . CO . C_6H_5 + 2H =$$
$$C_6H_5 . CH_2 . CH . (C_6H_5) . CO . C_6H_5$$

Die Menge des so erhaltenen Körpers war leider so gering, dass sie zu weiteren Versuchen nicht ausreichen konnte. Der gesammte Rückstand im Destillierkolben war völlig verharzt.

Reduktion von Benzylidendesoxybenzoin in alkalischer Lösung.

Klingemann[2]) hatte Benzylidendesoxybenzoin chemisch mit der doppelten Gewichtsmenge metallischem Natrium reduziert und war dabei zu dem bereits erwähnten Körper vom Smp. 118° gekommen. Leider ist über eine Ausbeutebestimmung bei dieser Reduktion nichts bemerkt. Ich versuchte nun im folgenden durch Reduktion in konzentrierter alkalischer Lösung zu gut fassbaren Reduktionsprodukten zu kommen. Es sei hier eine meiner verschiedenen Elektrolysen wiedergegeben.

[1]) Klingemann. Ann. 275. 65.
[2]) Klingemann. Ann. 275. 65.

Kathodenfl.: 5 gr Benzylidendesoxybenzoin, 200 cbcm Alkohol, 25 gr Aetznatron.
Anodenfl.: Sodalösung.
Kathodenstromdichte: 1,5 Amp. auf 1 qdm.
Berechnete Strommenge: 2,1 Amp. Std.
Eingeleitete Strommenge: 6 Amp. Std.
Temperatur: 80°.

Zeit	Amp.	Mittl. Amp.	Amp. Std.	Bemerkungen
3^{30}	3			H-Entwicklung bereits bei Beginn der Elektrolyse.
4^{00}	3	3	1,5	
4^{30}	3	3	3	
5^{00}	3	3	4,5	
5^{30}	3		6	

Nach dem Erkalten der Kathodenflüssigkeit wurden die gebildeten Reduktionsprodukte durch Wasser als weisse Masse ausgefällt. Beim Schütteln mit Aether geht alles klar in Lösung. Nach dem Trocknen des Aethers kann man hieraus Krystalle erhalten, die bei 90° anfangen zu schmelzen. Da durch fraktionierte Krystallisation zu keinem Ziel zu kommen war, weil kein einheitlicher Körper auskrystallisiert, so versuchte ich es wieder mit einer Vakuumdestillation.

Um zu dieser genügend Material zu bekommen, wurden 25 gr Benzaldesoxybenzoin in Portionen zu 15 und 10 gr reduziert und die durch Verdunsten des Aethers erhaltenen Reduktionsprodukte in Chloroform gelöst und im Destillierkolben vereinigt. Zu bemerken ist hierbei, dass die Flüssigkeit allerhöchstens die Hälfte des Kolbens ausfüllen darf. Das Chloroform wird jetzt so gut als möglich abgedampft. Die letzten Spuren des Lösungsmittels veranlassen im Vakuum beim Erhitzen ein Sichaufblähen der zähen Masse, wodurch bei nicht genügender Vorsicht ein unerwünschtes Uebersteigen in die Vorlage bedingt wird. Man lässt in diesem Falle rasch Luft in den Apparat, worauf die gebildeten Blasen sofort zusammenfallen. Nach häufiger Wiederholung dieser Operation waren auch die letzten Spuren des Lösungsmittels verjagt. Bei weiterem Erhitzen unter 14 mm Druck wurde der zähe Kolbeninhalt dünnflüssig und ein kleiner Teil ging bei einer Temperatur von über 200° ganz langsam tropfenweise

über. Ich fand es zweckmässig, nachdem bei einer Temperatur von 220° kein Tropfen mehr überging, die Destillation auf 12 Stunden zu unterbrechen. Beim Fortsetzen der Operation nach dieser Zeit geht eine weitere kleine Menge in die Vorlage über.

Das in die Vorlage destillierte gelbe Oel erstarrt selbst nach längerem Stehen nicht vollständig, zeigt aber Neigung zum Krystallisieren. Man nimmt es mit einem Spatel aus der Vorlage und streicht es auf Ton. Nach 24 stündigem Stehenlassen im Vakuumescikator erhält man eine weisse krystallinische Masse, die aus Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln vom Smp. 118° auskrystallisiert. Bei raschem Abkühlen krystallisiert sie in kleinen Blättchen vom selben Smp.

Beim weiteren Erhitzen unter 14 mm Druck destilliert bei etwa 300° und höher wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit, die auf Ton aufgestrichen eine weisse krystallinische Masse vom Smp. 54° geben. Durch Hydroxylamin erhielt ich daraus Desoxybenzoinoxim vom Smp. 98°.

Die Hauptmenge verharzte vollständig und blieb als dunkelbraune Masse im Destillierkolben zurück.

Die im Scheidetrichter von Aether getrennte wässrige Lösung wird 4 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Zusatz von Salzsäure erwärmt. Es lassen sich zwei vermutlich verschiedene Körper aus dieser Lösung erhalten. Der eine fällt in fester Form aus, seine Farbe ist zuerst bräunlich. Er wird abfiltriert, durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure mehrfach gereinigt, zeigt er den Smp. des Amarsäureanhydrits 140°. ($C_{23}H_{20}O_2$.) Diese Beobachtung stimmt überein mit der von Klingemann[1]) gemachten, der aus Benzylidendesoxybenzoin bei Reduktion in alkalischer Lösung denselben Körper erhielt.

Der andere Körper fällt durch fortgesetztes Erwärmen des Filtrates auf dem Wasserbade ganz allmählich in weissen Flocken aus. An Luft getrocknet zeigt er den Smp. 125—130°, darüber Gasentwicklung und lebhafte Zersetzung. Ob dieser Körper sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf den Smp. 140° bringen lässt und so als Amarsäureanhydrit angesprochen werden darf, oder ob er mit der von Klingemann[2])

[1]) Klingemann. Ann. 275. 65.
[2]) Klingemann. Ann. 275. 72.